

KONAN UNIVERSITY

多孔性有機結晶の結晶多形と固体発光特性との関連に関する研究

著者	片桐 幸輔
雑誌名	甲南大学理工学部・知能情報学部 私立大学等経常費補助金特別補助「大学間連携等による共同研究」成果報告集
巻	平成30年度
ページ	32-36
発行年	2020-02-28
URL	http://id.nii.ac.jp/1260/00003461/

大学間連携等共同研究

多孔性有機結晶の結晶多形と固体発光特性との相関に関する研究

1. 報告書作成年月日：令和1年11月18日

2. 補助対象年度：

平成30年度(平成30年4月1日～平成31年3月31日)

3. 共同研究期間：平成28年4月1日から平成31年3月31日

4. 研究の目的：

多孔性有機結晶に発光特性基の導入を行い、結晶多形と発光特性との評価を行う。また、効率的な発光挙動を示す分子の設計を行い、化学センサーとしての応用を検討する。

5. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：片桐 幸輔

ローマ字氏名：KATAGIRI Kosuke

所属研究機関名：甲南大学

部局名：理工学部

職名：准教授

研究者番号：90412395

研究分担者氏名：榊 飛雄真

ローマ字氏名：MASU Hyuma

所属研究機関名：千葉大学

部局名：共用機器センター

職名：准教授

研究者番号：80412394

(2) 研究協力者

6. 実施経過：（継続中 or 完了）

国立大学法人千葉大学と学校法人甲南学園とは、平成28年4月1日より3箇年の計画で、「多孔性有機結晶の結晶多形と固体発光特性との相関に関する研究」と題する共同研究契約を締結し、研究を開始した。

表面積の大きな多孔性材料は、ガスの吸着・貯蔵や有機小分子の取り込みなどに適しており、近年非常に注目されている機能性材料のひとつである。例えば、有機物と金属イオンから成る、多孔性配位高分子(PCPs)や金属-有機構造体(MOFs)などは有機-無機ハイブリッド材料として目覚ましい発展を遂げている。また有機物のみからなる多孔性材料は、官能基変換や立体異性化などによる構造変化により内部環境が容易に変化されるため、ソフトクリスタルと呼ばれており、新しい材料として認識され始めている。一方発光性材料の開発は、有機ELに代表されるように、新世代デバイスとしての応用が必要に迫られている研究分野である。そのため新たな発光材料の開発は基礎・応用の両面から非常に重要であると考えられている。本研究において我々は、有機-無機ハイブリッド材料と有機ソフトクリスタルの両方に着目し、新たな発光性多孔性材料の探索および構造-発光特性相関について明らかにすることを目的とした。

モデル分子の考案、発光特性基および相互作用部位の導入などの分子設計、有機合成化学による新規物質群の合成、溶液中での挙動評価、単結晶X線構造解析による固体構造評価については甲南大学理工学部の片桐が担当し、得られた固体構造の確認および固体発光挙動評価については千葉大学の榎が担当するという協力体制の下、平成28年度4月より共同研究を開始し、平成30年度までの3年間で、発光性トリフェニルホスフィンオキシド誘導体の多形探索、ホスフィンオキシド誘導体を配位子とする希土類発光材料の開発およびそれぞれの発光特性に関する検討を行った。

7. 研究成果：

本研究において我々は、トリフェニルホスフィンオキシド配位子および発光性トリフェニルホスフィンオキシドの設計・合成、希土類多孔性配位高分子の合成および結晶構造解析、固体発光特性制御の検討を行った。3つのカルボン酸を有するトリフェニルホスフィンオキシド配位子と種々の希土類塩から希土類多孔性配位高分子の合成に成功し、ユーロピウム錯体においては金属特有の赤色発光を示すことを明らかにした。また、このユーロピウム錯体を水蒸気雰囲気下に曝すと赤色発光特性が抑制されることを明らかにした。研究最終年である本年度は、発光特性基であるアントラセ

ニル基を有するトリアリールホスフィンオキシドを合成し、その結晶多形探索および発光挙動調査を行うとともに、希土類錯体の発光特性に与える効果を調査した。その結果、アントラセニル基を有するトリアリールホスフィンオキシドにおいて、アントラセニル基が発光特性基として働くだけでなく、光二量化反応による発光消失、光酸化反応によるアントラキノン変換を経た脱離基として働くことを見出した。一方で、希土類錯体の発光特性に与える効果については現状では確定できるデータを得ることができず、他の外部資金を申請して研究を継続する予定である。

ここまでの研究において、多孔質である希土類錯体の構造解析法として、兵庫県佐用町にある大型放射光施設 SPring-8 における放射光を利用した結晶構造解析のみが有効であることを明らかにしており、現在も分析手法開発の確立を目指して研究を行なっているところである。

8. 主な発表論文等：

〔雑誌論文〕（計 4 件）

1. Tominaga, M.; Kunitomi, N.; Ohara, K.; Kawahata, M.; Itoh, T.; Katagiri, K.; Yamaguchi, K. “Hollow and Solid Spheres Assembled from Functionalized Macrocycles Containing Adamantane” *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 5109–5117.
(DOI: 10.1021/acs.joc.9b00069)
2. Kanda, M.; Urushibara, K.; Park, S.; Fujii, S.; Masu, H.; Katagiri, K.; Azumaya, I.; Kagechika, H.; Tanatani, A. “Spontaneous chiral resolution of N,N'-diarylsquaramides: Formation of various types of onehanded helical networks during crystallization” *Tetrahedron* **2019**, *75*, 2771–2777.
(DOI: 10.1016/j.tet.2019.03.049)
3. Kikkawa, S.; Masu, H.; Katagiri, K.; Okayasu, M.; Yamaguchi, K.; Danjo, H.; Kawahata, M.; Tominaga, M.; Sei, Y.; Hikawa, H.; Azumaya, I. “Characteristic Hydrogen Bonding Observed in the Crystals of Aromatic Sulfonamides: 1D Chain Assembly of Molecules and Chiral Discrimination on Crystallization” *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 2936–2946.
(DOI: 10.1021/acs.cgd.9b00159)
4. Katagiri, K.; Yamamoto, Y.; Takahata, Y.; Kishibe, R.; Fujimoto, N. “Photoreaction of anthracenyl phosphine oxides: Usual reversible photo- and heat-induced emission

switching, and unusual oxidative P-C bond cleavage” *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 2026–2029.

(DOI: 10.1016/j.tetlet.2019.06.063)

[学会発表] (計 8 件)

1. Effect of the antenna molecule for the luminescence properties of lanthanide porous coordination polymers
Kosuke Katagiri, Naoya Matsuo, Airi Matsumoto, Hyuma Masu, Masatoshi Kawahata, Kentaro Yamaguchi
ISNSC10 (The tenth International symposium on Nano and Supramolecular chemistry) (平成 30 年 7 月 9 日～7 月 12 日、Dresden, Germany) Oral
2. Oxaphosphacyclophanes: Crystal structures and recognition ability
Kosuke Katagiri, Masahiro Oohara
ISNSC10 (The tenth International symposium on Nano and Supramolecular chemistry) (平成 30 年 7 月 9 日～7 月 12 日、Dresden, Germany) Poster
3. Crystal structures of metallocage and coordination polymers prepared by metal ions with tripodal imidazolyl ligands
Kosuke Katagiri, Ryo Kakimoto, Tsubasa Takagi
錯体化学会第 68 回討論会 (平成 30 年 7 月 28 日～7 月 30 日、仙台、宮城) poster
4. Lanthanide porous coordination polymers: Crystal structures and luminescence properties
Kosuke Katagiri, Airi Matsumoto, Masatoshi Kawahata, Kentaro Yamaguchi
International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (平成 30 年 7 月 30 日～8 月 4 日、仙台、宮城) poster
5. アントラセニルホスフィン誘導体におけるアントラセンの役割
片桐幸輔、山本幸奈、岸部凌河、藤本直樹
第 27 回有機結晶シンポジウム (平成 30 年 10 月 27 日～10 月 28 日、大阪) poster
6. Emission Property control of lanthanide porous coordination polymers
Airi Matsumoto, Kosuke Katagiri
日本化学会第 99 春季年会 (平成 31 年 3 月 16 日～19 日、甲南大学岡本キャンパス、神戸、兵庫) poster

7. Synthesis of Phosphine-Palladium metalloligand with catalytic function and construction of Metal Organic Frameworks (MOFs)

Tsubasa Takagi, Kosuke Katagiri

日本化学会第 99 春季年会 (平成 31 年 3 月 16 日～19 日、甲南大学岡本キャンパス、神戸、兵庫) poster

8. Switching behavior of phosphonium-ammonium type pseudorotaxane

Naoki Fujimoto, Kosuke Katagiri

日本化学会第 99 春季年会 (平成 31 年 3 月 16 日～19 日、甲南大学岡本キャンパス、神戸、兵庫) poster